

Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagenzien, VIII<sup>[1]</sup>

## Eisen(II)-alkyle als Reagenzien und Katalysatoren für die Überführung von Acylchloriden in Ketone

Thomas Kauffmann\*, Karl-Uwe Voß und Gabriele Neiteler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Correns-Straße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 15. Dezember 1992

**Key Words:** Organoiron compounds / Iron catalysts / Ketone synthesis

### Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, VIII<sup>[1]</sup>. – Alkyl-Iron(II) Compounds as Reagents and Catalysts for the Transformation of Acyl Chlorides into Ketones

Me<sub>2</sub>Fe, Bu<sub>2</sub>Fe, Me<sub>3</sub>FeLi, or Bu<sub>3</sub>FeLi – prepared in situ by reduction of FeCl<sub>3</sub> to FeCl<sub>2</sub> and subsequent alkylation with MeLi, MeMgBr, BuLi, or BuMgBr – are useful reagents for the conversion of acyl chlorides into ketones. The system (RMgX + catalytic amount of FeCl<sub>3</sub>) react like the alkyl Fe<sup>II</sup> reagents with acyl chlorides to give ketones even at –65°C. Competition experiments with benzoyl chloride/2-methoxy-

benzoyl chloride show that the selectivity increases (competition constants K<sub>k</sub> = 9.9, 10.7, 10.9, 15.0, ca. 110) in the sequence MeFeCl, Me<sub>2</sub>Fe, Me<sub>3</sub>Fe(MgBr), Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub>, and catalytic system [MeMgBr + 2.5 mol % FeCl<sub>3</sub>] (= 2, 3, 4, 5, and 40 MeMgBr per 1 FeCl<sub>3</sub>, respectively). A new hypothesis on the nature of the active catalyst is discussed.

Eine wichtige Anwendung von Alkylübergangsmetall-Komplexen in der organischen Synthese ist die Darstellung von Ketonen aus Carbonsäurechloriden unter Vermeidung der Carbinolbildung. Nachdem als Reagenzien zunächst Cd<sup>II</sup>-Alkyle<sup>[2]</sup> eingesetzt wurden, erwiesen sich Cu<sup>I</sup>-<sup>[3]</sup> und besonders Mn<sup>II</sup>-Alkyle<sup>[4]</sup> als günstiger. Daneben sind zahlreiche Übergangsmetall-katalysierte Synthesen von Ketonen aus Acylchloriden beschrieben (Literaturübersicht in Lit.<sup>[5]</sup>). Wir meinen, daß die in situ bequem darstellbaren Fe<sup>II</sup>-Alkyle den Mn<sup>II</sup>-Alkylen als Reagenzien für die Synthese von Ketonen aus Acylchloriden hinsichtlich Ausbeute und Selektivität<sup>[6,7a]</sup> ebenbürtig und, wenn man Kosten und Umweltverträglichkeit berücksichtigt, sogar überlegen sind, so daß eine Mitteilung darüber gerechtfertigt erscheint. Methyl-Co<sup>II</sup>-Komplexe sind nach unseren Beobachtungen ebenfalls günstige Reagenzien für derartige Umwandlungen. Die hohe Tendenz zur β-H-Eliminierung von Alkyl-Co<sup>II</sup>-Reagenzien setzt aber einer allgemeineren Anwendung solcher Reagenzien enge Grenzen. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wird versucht, einen Bezug von den Keton-Synthesen mit Fe<sup>II</sup>-Reagenzien zu der schon lange bekannten „FeCl<sub>3</sub>-katalysierten“ Überführung von Acylchloriden in Ketone herzustellen.

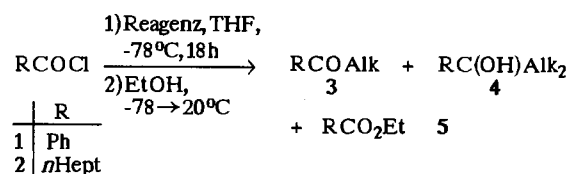
#### A) Stöchiometrische Ketonsynthesen

Die für Ketonsynthesen eingesetzten Alkyl-Fe<sup>II</sup>-Reagenzien (Tab. 1 – 3) wurden analog Lit.<sup>[8]</sup> durch Einwirkung von MeLi, MeMgBr, BuLi oder BuMgBr auf FeCl<sub>3</sub> dargestellt, wobei ein Moläquivalent der Organolithium- oder Grignard-Verbindung für die sehr schnell erfolgende Reduktion von FeCl<sub>3</sub> zu FeCl<sub>2</sub> verbraucht wird. Die Methyl-Co<sup>II</sup>-Re-

agenzien wurden analog Lit.<sup>[9]</sup> durch Transmetallierung von MeLi oder MeMgBr mit CoCl<sub>2</sub> erhalten. Die quantitative vollzogene Transmetallierung konnte jeweils durch den β-Bromstyrol-Keton-Test<sup>[8,10]</sup> sichergestellt werden.

**Ermittlung der günstigsten Fe-Reagenzien:** Bei den Umsetzungen mit den *Monoacylchloriden* Benzoyl- (**1**) und Octanoylchlorid (**2**) nach Schema 1 lieferten von den eingesetzten Fe<sup>II</sup>-Reagenzien (Tab. 1) die aus Grignard-Verbindungen gewonnenen Neutralkomplexe Me<sub>2</sub>Fe und Bu<sub>2</sub>Fe sowie der aus BuLi gewonnene at-Komplex Bu<sub>3</sub>FeLi die besten Ausbeuten. Den Anmerkungen<sup>[b]</sup> und <sup>[c]</sup> zu Tab. 1 ist zu entnehmen, daß für die Methylierung von **1** mit Me<sub>2</sub>Fe außer THF auch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein günstiges Solvens ist und daß beide Methylgruppen von Me<sub>2</sub>Fe nahezu quantitativ auf im Überschuß vorliegendes **1** übertragen werden. Wie die Versuche mit Me<sub>2</sub>Fe im Reagenz-Substratverhältnis 3:1 von Tab. 3 zeigen, können mit diesem Reagenz auch *Diacylchloride* in guter Ausbeute zum entsprechenden Diketon (**15** und **20**) substituiert werden.

Schema 1. Umsetzungen der in Tab. 1 aufgeführten Reagenzien mit Benzoylchlorid (**1**) und *n*-Octanoylchlorid (**2**)



**Chemoselektivität:** Bei den *intermolekularen 1:1-Konkurrenzversuchen* nach Schema 2 und Tab. 2 differenzierte Me<sub>2</sub>Fe wesentlich besser als Me<sub>2</sub>CuLi zwischen Benzoyl- (**1**)

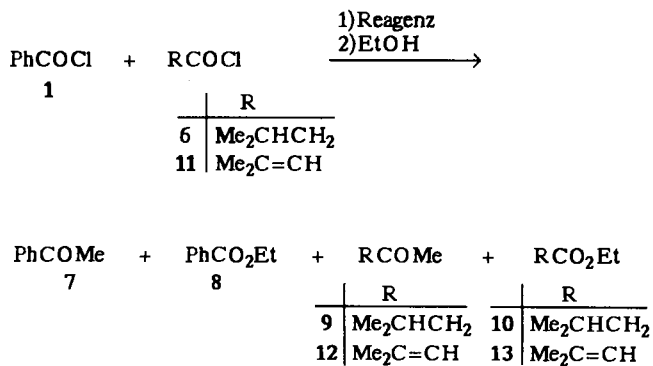
Tab. 1. Überführung von Monoacylchloriden in Ketone mit Alkyl-Fe<sup>II</sup>- und Vergleichsreagenzien nach Schema 1 im Molverhältnis Reagenz:Acylchlorid = 1.5:1<sup>[a]</sup>. Die Reagenzien des Typs RFeCl und R<sub>2</sub>M (M = Fe, Co, Mn; R = Me, Bu) wurden wie die angegebenen at-Komplexe mit MeLi bzw. BuLi hergestellt. In Klammern angegebene Ausbeuten: Reagenz mit MeMgBr bzw. BuMgBr dargestellt

RCOCl	Reagenz	Keton Typ 3	Ausbeute (%)		Ester <sup>[a]</sup> Typ 5
			Carbinol Typ 4		
PhCOCl (1)	MeFeCl	43	0		54
	Me <sub>2</sub> Fe <sup>[b,c]</sup>	76 (86)	0 (0)		7
	Me <sub>3</sub> FeLi	55	4		0
	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	42	5		0
	BuFeCl	0	0		0
	Bu <sub>2</sub> Fe	77 (84)	0 (0)		7 (1)
	Bu <sub>3</sub> FeLi	58	0		9
	Bu <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	28	0		0
	Me <sub>2</sub> Co	94	0		0
	Me <sub>3</sub> CoLi	96	1		0
	Me <sub>2</sub> Mn <sup>[d]</sup>	66 (70)	28 (13)		0
	Me <sub>2</sub> Mn <sup>[e]</sup>	90	0		0
HeptCoCl (2)	Me <sub>2</sub> Fe	74 (77)	2		15 (0)
	Bu <sub>2</sub> Fe	77 (83)	0 (0)		13 (15)
	Bu <sub>3</sub> FeLi	85	0		6

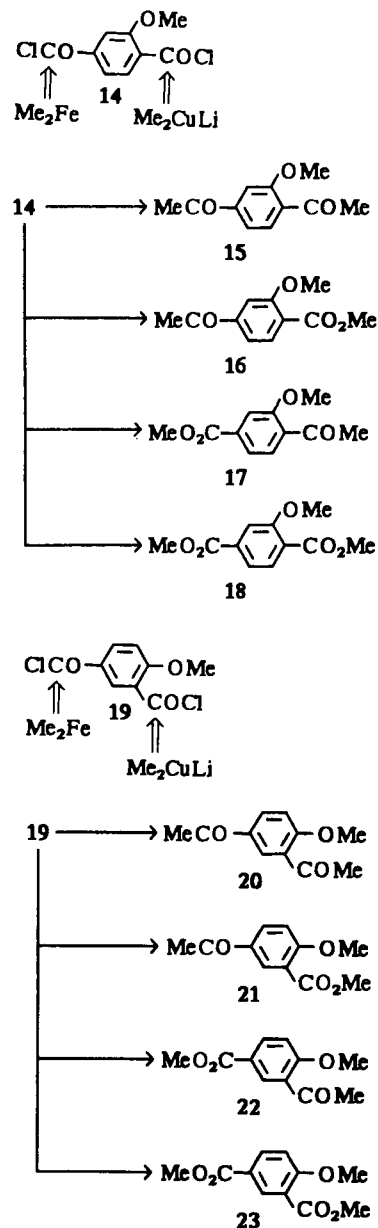
<sup>[a]</sup> Die Ester-Ausbeute entspricht der Menge des vom Metallreagenz unangegriffen gebliebenen Acylchlorids. — <sup>[b]</sup> Bei der Umsetzung von Me<sub>2</sub>Fe (aus MeLi) in Ether oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> statt THF betrug die Ausbeute an 3, 4 und 5 42, 3 und 28% bzw. 83, 2 und 0%. — <sup>[c]</sup> Bei entsprechenden Umsetzungen von Me<sub>2</sub>Fe (aus MeLi) im Molverhältnis Reagenz: Substrat = 0.15:1 statt 1.5:1 betrug die Ausbeute an 3 29%, entsprechend einer Methylübertragungsrate von 98%. — <sup>[d]</sup> Aus MnCl<sub>2</sub> hergestellt. — <sup>[e]</sup> Aus MnI<sub>2</sub> hergestellt.

und Isovalerylchlorid (6), dagegen reagierten die beiden Reagenzien mit dem Substratpaar 1/3,3-Dimethylacryloylchlorid (11) gleichermaßen wenig selektiv, wobei Me<sub>2</sub>Fe 11, Me<sub>2</sub>CuLi dagegen 1 bevorzugte. Wie Tab. 2 zeigt, steigt die Reaktivität gegenüber Me<sub>2</sub>Fe und Me<sub>3</sub>CoLi in der Reihe Isovalerylchlorid (6) < Benzoylchlorid (1) < 3,3-Dimethylacryloylchlorid (11). Vermutlich ist die Substitution des Chloratoms erleichtert, wenn das Übergangsmetallatom des Reagenzes zum Phenylrest oder, besonders wirksam, zur olefinischen Doppelbindung eine koordinative Bindung ausbilden kann. Bei Umsetzungen der *intramolekularen Konkurrenzsysteme* 14 und 19 mit je 1.25 Moläquivalenten Me<sub>2</sub>Fe (Schema 3, Tab. 3) und Zielsetzung der Monome-

Schema 2. 1:1-Konkurrenzumsetzungen mit den Substratpaaren Benzoylchlorid (1)/Isovalerylchlorid (6) und 1/3,3-Dimethylacryloylchlorid (11) unter den in Tab. 2 genannten Bedingungen



Schema 3. Umsetzungen mit den intramolekularen Konkurrenzsystemen 14 und 19 unter den in Tab. 3 angegebenen Bedingungen



thylierung erfolgte jeweils eine regioselective (97:3 bzw. 77:23) Methylierung der von der Methoxygruppe entfernten Acylchlorid-Gruppe (Produkt 16 bzw. 21), während das zum Vergleich eingesetzte Me<sub>2</sub>CuLi bevorzugt die andere Acylchlorid-Gruppe methylierte (Produkt 17 bzw. 22; 71:29- bzw. 76:24-Selektivität). Da unter Methanolzugabe aufgearbeitet wurde, sind die nicht umgesetzten Acylchlorid-Gruppen der Produkte von Schema 3 in Ester-Gruppen übergegangen.

*Mechanistische Betrachtungen:* Es gibt eine Vielzahl von Beobachtungen (siehe z. B. Lit.<sup>[11,12]</sup>), die auf einen OA-RE-Mechanismus (OA = Oxidative Addition; RE = Reduktive Eliminierung) bei der Alkylierung von Acylchloriden zu Ke-

Tab. 2. Intermolekulare 1:1-Konkurrenzumsetzungen mit den Substratpaaren Benzoylchlorid (1)/Isovalerylchlorid (6) und 1/3,3-Dimethylacryloylchlorid (11) nach Schema 2. Bedingungen: 1) Reagenz, THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 3 h; 2) Zugabe von EtOH im Überschuß bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , Erwärmen auf Raumtemperatur

Acylchlorid	Reagenz	Molverhält. Reagenz: Substrate	Keton-Ausbeute (%)		Selektivität	Ester-Ausbeute <sup>[a]</sup> (%)	
			7	9 oder 12		8	10 oder 13
1/6	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[b]}$	1.5:1:1	40	4	91:9	52	70
	$\text{Me}_2\text{CoLi}$	1:1:1	60	7	90:10	17	72
	$\text{Me}_2\text{CuLi}$	1.5:1:1	70	25	74:26	0	0
1/11	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[b]}$	1.5:1:1	20	45	31:69	68	39
	$\text{Me}_2\text{CoLi}$	1:1:1	6	62	12:88	55	14
	$\text{Me}_2\text{CuLi}$	1.5:1:1	65	30	68:32	0	0

[a] Entspricht der Menge des vom Metallreagenz unangegriffen gebliebenen Acylchlorids. — [b] Aus  $\text{MeMgBr}$  hergestellt.

Tab. 3. Umsetzungen der intramolekularen Konkurrenzsysteme 14 und 19 mit  $\text{Me}_2\text{Fe}$  und Vergleichsreagenzien. Bedingungen: 1) Reagenz, THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 3 h; 2) Zugabe von  $\text{MeOH}$  im Überschuß bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , Erwärmen auf Raumtemperatur

Acylchlorid	Reagenz	Verhältnis Reagenz: Acylchlorid	Ausbeute (%)			
			15	16	17	18
14	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[a]}$	3:1	65	1	1	—
	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[b]}$	1.25:1	26	63	2	—
	$\text{Me}_2\text{Co}$	1.25:1	4	11	17	47
	$\text{Me}_2\text{CuLi}$	1.25:1	44	14	34	—
19	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[b]}$	3:1	20	21	22	23
	$\text{Me}_2\text{Fe}^{[b]}$	1.25:1	86	—	—	—
	$\text{Me}_2\text{Co}$	1.25:1	2	23	7	40
	$\text{Me}_2\text{CuLi}$	1.25:1	6	11	35	15

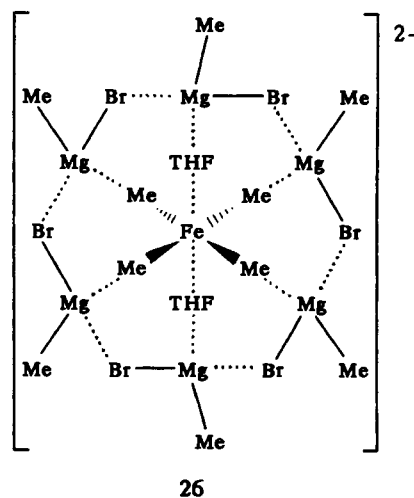
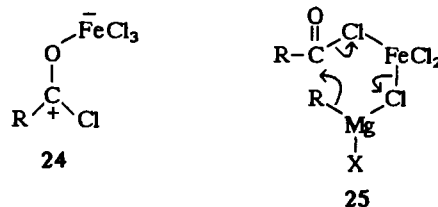
[a] Aus  $\text{MeMgBr}$  hergestellt. — [b] Aus  $\text{MeLi}$  hergestellt.

tonen mit Alkylübergangsmetall-Reagenzien und -Katalysatoren hinweisen. So wird verständlich, daß Reagenzien wie  $\text{MeTiCl}_3$  oder  $\text{Me}_2\text{NbCl}_3$ , deren Metall im höchstmöglichen Oxidationszustand vorliegt, gegen Acylchloride sehr resistent sind<sup>[13]</sup>. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die in Tab. 1–3 aufgeführten Reaktionen nach einem OA-RE-Mechanismus ablaufen. Fraglich ist, ob dabei eine  $\eta^1$ -Acyl- $\text{Fe}^{\text{IV}}$ - oder eine  $\eta^1$ -Acyl- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies auftritt. Da bei keiner der durchgeführten Alkylierungen mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reagenzien ein 1,2-Diketon gefunden wurde, das bei Einelektronen-oxidativen Additionen durch Dimerisierung der intermediär auftretenden Acyl-Radikale entstehen könnte, ist der Weg über einen  $\eta^1$ -Acyl- $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplex wahrscheinlicher. Versuche<sup>[7a]</sup> zum Nachweis der  $\eta^1$ -Acyl- $\text{Fe}$ -Zwischenstufe durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie gelangen nicht.

## B) Fe-katalysierte Ketonsynthesen

Nachdem die Verwendung von Cu-Gefäßen bei der Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Acylchloriden zu verbesserten Keton-Ausbeuten geführt hatte<sup>[14]</sup>, erwies sich bei Untersuchungen von Cook et al.<sup>[15]</sup> des katalytischen Effekts von  $\text{CuCl}$  und anderen Übergangsmetallhalogeniden  $\text{FeCl}_3$ , bei  $-65^{\circ}\text{C}$  angewandt, am wirkungsvollsten. Auf diesem Ergebnis aufbauend gelangten Marchese et al.<sup>[16]</sup> zu einer

günstigen Methode für die Überführung von Acylchloriden in Ketone (keine Carbinolbildung; keine Untersuchung des Mechanismus), bei der Grignard-Reagenzien in Gegenwart einer katalytischen Menge  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  bei Raumtemperatur umgesetzt werden. Bei den „ $\text{FeCl}_3$ -katalysierten“ Umsetzungen wurde vermutet<sup>[15,17]</sup>, die Koordinierung der Lewis-Säure  $\text{FeCl}_3$  an das Acylchlorid zum Addukt 24 würde die bei  $-65^{\circ}\text{C}$  bestehende Unreaktivität vieler Acylchloride gegen Grignard-Verbindungen aufheben. Dagegen postulierten Cason et al.<sup>[18]</sup> einen cyclischen Übergangszustand des Typs 25, in dem  $\text{FeCl}_3$  eingebaut ist.



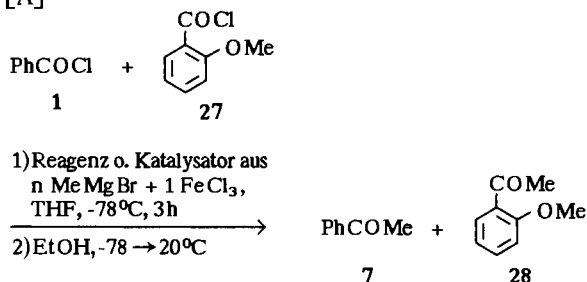
Beide Hypothesen sind unwahrscheinlich, da  $\text{FeCl}_3$  durch  $\text{MeMgBr}^{[8]}$  oder  $\text{BuMgBr}$  bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Sekundenbruchteilen zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert wird. Stattdessen war aufgrund dieser Reduktion und der in Abschnitt A) dargestellten Ergebnisse zu vermuten, daß intermediär eine  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies auftritt und in einem Kreisprozeß (vgl. z. B. Lit.<sup>[12]</sup>) als aktiver Katalysator wirkt. Nachdem wir sichergestellt hatten, daß in *THF* – Cook<sup>[15]</sup> und Cason<sup>[18]</sup> verwendeten Diethylether als Solvens – Acylchloride mit dem katalytischen System  $[\text{MeMgBr} + 2.5 \text{ Mol-\% FeCl}_3]$  (= 40  $\text{MeMgBr} + 1 \text{ FeCl}_3$ ) bei ca.  $-70^{\circ}\text{C}$  in guter Ausbeute zu Ketonen umgesetzt werden<sup>[7a]</sup>, wurde zur Überprüfung obiger Hypothese der Oxidationszustand des Eisens nach Einwirkung von 40 Moläquivalenten  $\text{MeMgBr}$  auf  $\text{FeCl}_3$  in *THF* bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ermittelt. Hierzu erschien eine quantitative und qualitative Gasbestimmung günstig, da bekannt ist, daß bei der 1:1-Umsetzung von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{MeMgBr}$  zu  $\text{FeCl}_2$  ein Moläquivalent Methyl-Radikal entsteht, das entweder zu Ethan dimerisiert oder durch Abstraktion eines H-Atoms vom Solvens Methan bildet<sup>[8]</sup>. Die Gasbestimmung bei der Umsetzung von

40 Moläquivalenten MeMgBr mit FeCl<sub>3</sub> ergab, bezogen auf FeCl<sub>3</sub>, 0.18 Moläquivalente Methan und 0.36 Moläquivalente Ethan<sup>[7a]</sup>, was 0.90 Moläquivalente Methyl-Radikal entspricht und auf Reduktion nur bis zur Fe<sup>II</sup>-Stufe schließen läßt. Bei einer Reduktion zu Fe<sup>I</sup> – Kochi et al.<sup>[19]</sup> vermuten als aktiven Katalysator bei der Alkylierung von Vinylbromiden mit [RMgBr + 0.4 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (THF, 25°C) eine Fe<sup>I</sup>-Spezies – wäre mehr Methan oder Ethan zu erwarten gewesen. Dementsprechend konnte durch die Dimethyldioxim-Probe<sup>[20]</sup> im Reaktionsgemisch in hoher Konzentration Fe<sup>II</sup> nachgewiesen werden, und die Thiocyanat-Probe<sup>[20]</sup> zeigte die Abwesenheit von Fe<sup>III</sup> an. Somit ist als aktiver Katalysator bei der Fe-katalysierten Umwandlung von Acylchloriden in Ketone eine Fe<sup>II</sup>-Spezies weit wahrscheinlicher als eine Fe<sup>I</sup>- oder gar Fe<sup>0</sup>-Spezies.

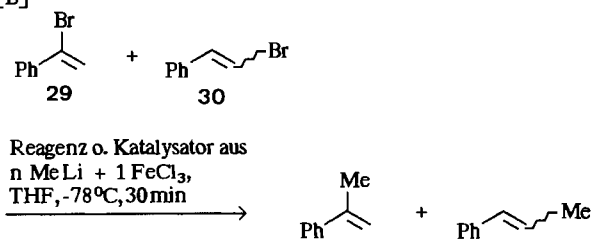
Zur Untersuchung, ob es sich eventuell um die Fe<sup>II</sup>-Reagenzien Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>Fe(MgBr) oder Me<sub>2</sub>Fe handelt, erschien die „Konkurrenzkonstanten-Methode“ günstiger als spektroskopische Methoden, zumal NMR-Messungen wegen des Paramagnetismus der Lösungen ausschieden. Dieses chemische Verfahren, das mehrfach zum Nachweis und zur Charakterisierung von Arinen<sup>[21]</sup> und Hetarinen<sup>[22]</sup> angewandt und in unserem Laboratorium erfolgreich zur Identifizierung labiler metallorganischer Verbindungen herangezogen worden ist<sup>[7b,7c]</sup>, wurde auf die oben genannten drei Fe<sup>II</sup>-Reagenzien und das katalytische System [MeMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] angewandt. Der Vollständigkeit halber wurde dabei MeFeCl (= 2 MeMgBr + FeCl<sub>3</sub>), das in dem katalytischen System wegen des Überschusses an MeMgBr nicht vorliegen kann, in die Untersuchungen einbezogen. Die Reagenzien und das katalytische System wurden in Konkurrenzversuchen nach Schema 4 [A] mit den Substraten Benzoylchlorid (1)/2-Methoxybenzoylchlorid (27) unter

Schema 4. 1:1-Konkurrenzumsetzungen (–78°C, 3 h) der Reagenzien MeFeCl, Me<sub>3</sub>Fe (beide aus MeMgBr hergestellt), Me<sub>3</sub>Fe(MgBr), Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> und der katalytischen Systeme [9 MeMgBr + 1 FeCl<sub>3</sub>] sowie [40 MeMgBr + 1 FeCl<sub>3</sub>] zur Ermittlung der Konkurrenzkonstanten

[A]



[B]



Variation des 1:27-Verhältnisses zu Acetophenon (7) und 2-Methoxyacetophenon (28) umgesetzt (keine Nebenprodukte nachgewiesen; Materialbilanz > 80%). Für die Methylierung von 1 und 27 gilt die Gleichgewichtskonstante  $K_1 = [4]/[1] \cdot [\text{Reagenz}]$  bzw.  $K_2 = [28]/[27] \cdot [\text{Reagenz}]$ , deren Quotient die Konkurrenzkonstante  $K_k = [4] \cdot [27]/[1] \cdot [28]$  ist. Auftragen des gaschromatographisch bestimmten Produktverhältnisses  $[4]/[28]$  gegen das Eduktverhältnis  $[1]/[27]$  führte jeweils zu einer Geraden (Beispiele: Abb. 1), deren Steigung der Konkurrenzkonstante  $K_k$  entspricht, die ein Maß für die Selektivität der untersuchten nucleophilen Spezies und eine charakteristische Stoffkonstante ist. Es wurden folgende Konkurrenzkonstanten ermittelt: Für die Reagenzien MeFeCl, Me<sub>2</sub>Fe, Me<sub>3</sub>Fe(MgBr) und Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> (= 2, 3, 4 bzw. 5 MeMgBr + 1 FeCl<sub>3</sub>)  $K_k = 9.9, 10.7, 10.9, 15.0$  und für das katalytische System [MeMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (= 40 MeMgBr + 1 FeCl<sub>3</sub>)  $K_k = \text{ca. } 110$ .

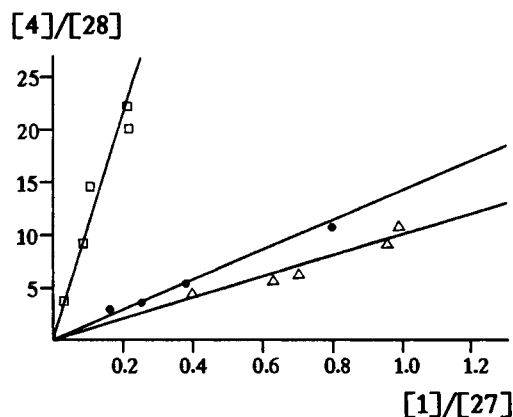


Abb. 1. Graphische Auftragung des Molverhältnisses der Produkte Acetophenon (7)/2-Methoxyacetophenon (28) gegen das Molverhältnis der Edukte Benzoylchlorid (1)/2-Methoxybenzoylchlorid (27) zur Ermittlung der Konkurrenzkonstanten der Reagenzien MeFeCl ( $\Delta$ ), Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> ( $\bullet$ ) und des katalytischen Systems [MeMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] ( $\square$ ) bei Konkurrenzversuchen in THF bei –78°C, 3 h

Das für die Synthesepaxis wichtige Ergebnis dieser Untersuchung ist die *weit höhere Selektivität des katalytischen Systems* im Vergleich zu den stöchiometrischen Reagenzien. Was die Frage nach der Natur der katalytisch wirksamen Spezies betrifft, zeigen die gefundenen  $K_k$ -Werte, daß es sich wohl nicht um Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> oder eines der anderen stöchiometrischen Fe-Reagenzien handeln kann, da deren Konkurrenzkonstanten von der des katalytischen Systems sehr verschieden sind (Gegenargument siehe unten). Eine zusätzliche Aussage erlaubt der Befund, daß *die Selektivität mit steigendem Mg-Anteil kontinuierlich ansteigt*. Diesen Anstieg bestätigte die Bestimmung von  $K_k$  (gefunden: ca. 27; auffällig hohe Schwankungen der Meßwerte) für das katalytische System [MeMgBr + 11.1 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (= 9 MeMgBr + 1 FeCl<sub>3</sub>), bei dem sich der at-Komplex höherer Ordnung Me<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> · 4 MeMgBr bilden könnte. Vermutlich entstehen bei den Keton-Synthesen<sup>[7a]</sup> mit dem katalytischen System [MeMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] ent-

sprechende Aggregate, bei denen der at-Komplex  $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{MgBr})_2$  [oder  $\text{Me}_6\text{Fe}(\text{MgBr})_4$ ] von mehr  $\text{MeMgBr}$ -Molekülen räumlich umgeben ist, wie es in **26** – um eine Vorstellung zu geben – formuliert ist. In diesem Fall wäre die extrem hohe Selektivität plausibel, da die aus Grignard- und eventuell Solvensmolekülen bestehende Aggregathülle eine Barriere darstellt, die für ein relativ sperriges Acylchlorid nur schwer durchdringbar ist.

Da **27** durch seine Methoxygruppe im Vergleich zu **1** eine zusätzliche Haftstelle für  $\text{MeMgBr}$  bietet, könnte die für das katalytische System [ $\text{MeMgBr} + 2.5 \text{ Mol-\% FeCl}_3$ ] gefundene hohe Konkurrenzkonstante durch unterschiedlich starke Komplexierung der Substrate **1** und **27** mit Grignard-Molekülen zustandekommen. Gegen diesen Einwand spricht, daß auch bei analogen Konkurrenzreaktionen mit den Vinylbromiden  $\alpha$ -Bromstyrol (**29**) und (*E,Z*)- $\beta$ -Bromstyrol (**30**; *E:Z* = 85:15) nach Schema 4 [B], d. h. mit Substraten, die für die Komplexierung sehr ähnliche strukturelle Voraussetzungen bieten, die Konkurrenzkonstanten in ganz ähnlichem Maße wie bei den Konkurrenzversuchen nach Schema 4 [A] ansteigen, wenn man von  $\text{Me}_3\text{FeLi}$  (= 4  $\text{MeLi} + 1 \text{ FeCl}_3$ ;  $K_k = 3.0$ ) und  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  (= 5  $\text{MeLi} + 1 \text{ FeCl}_3$ ;  $K_k = 3.6$ ) auf das katalytische System [ $\text{MeLi} + 5 \text{ Mol-\% FeCl}_3$ ] (= 20  $\text{MeLi} + 1 \text{ FeCl}_3$ ;  $K_k = 11.1$ ) übergeht<sup>[7c]</sup>. Aufgrund dieser Ergebnisse ist zu vermuten, daß zu **26** analoge „Super-at-Komplexe“ entstehen, wenn man bei Raumtemperatur  $\text{MeMgBr}$  mit katalytischen Mengen anderer Übergangsmetallchloride ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ )<sup>[23]</sup> oder mit  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ <sup>[16]</sup> versetzt.

Eine Selektivitätssteigerung, wie sie beim Übergang von den stöchiometrischen Fe-Reagenzien zu den katalytischen Systemen gefunden wurde, ist natürlich nur zu erwarten, wenn das in den katalytischen Systemen gegenüber  $\text{FeCl}_3$  in hohem Überschuß vorliegende  $\text{RMgX}$  oder  $\text{RLi}$  unter den Versuchsbedingungen gegen die elektrophilen Substrate inert ist. Trifft dies nicht zu, kann die Selektivität eines Systems des Typs [ $\text{RMgX} + \text{katalytische Menge FeCl}_3$ ] oder [ $\text{RLi} + \text{katalytische Menge FeCl}_3$ ] weit schlechter sein als die von stöchiometrischen Alkyl- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reagenzien.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Volkswagen-Stiftung* und dem *Fonds der Chemie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Argon in getrockneten Solvenzien (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert). – Methyllithium 1.6 M in Ether oder THF; Butyllithium 1.6 M in Hexan; Petrolether: 30–60°C. – Blitzchromatographie: Silicagel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm, 70–230 mesh) der Fa. Merck. – HPLC: Knauer Compact HPLC, Knauer Lichrosper-Säule Si 100. – GC: Shimadzu GC-9A. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten mit authentischen Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[24]</sup>. Weitere Angaben siehe Abschnitt 3.3. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz); <sup>13</sup>C-NMR: WM 300 (75.4 MHz). Zuordnung der Signale z. T. nach dem DEPT- oder INEPT-Verfahren. – MS: Varian CH-7.

1. *In-Situ-Synthese der Alkylübergangsmetall-Reagenzien*: Die aus  $\text{MeLi}$  oder  $\text{BuLi}$  hergestellten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Reagenzien wurden

nach Lit.<sup>[8,9]</sup> in THF synthetisiert. Bei Anwendung von  $\text{MeMgBr}$  bzw.  $\text{BuMgBr}$  statt  $\text{MeLi}$  und  $\text{BuLi}$  wurde entsprechend verfahren. Die quantitativ erfolgte Transmetallierung wurde durch den  $\beta$ -Bromstyrol-Keton-Test<sup>[8,10]</sup> sichergestellt.  $\text{Me}_2\text{Mn}$  wurde nach Lit.<sup>[4]</sup> synthetisiert,  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  analog Lit.<sup>[25]</sup>

2. *Als Edukte eingesetzte Acylchloride und Vergleichssubstanzen für die Produktbestimmung durch GC*: Die eingesetzten Acylchloride und die zur Produktauswertung benötigten Vergleichssubstanzen sind mit Ausnahme von **15** und **17** beschrieben und wurden, soweit nicht käuflich, nach Literaturvorschriften (siehe Lit.<sup>[7a]</sup>) oder, sofern ein neuer Syntheseweg beschrieben wurde, wie unten angegeben synthetisiert.

2.1. *2,5-Diacetylanisol (15)*: 7.2 mmol  $\text{Me}_2\text{Fe}$ , aus  $\text{MeMgBr}$  nach Lit.<sup>[8]</sup> in THF dargestellt, wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.56 g (2.4 mmol) 2-Methoxyterephthaloyldichlorid (**14**)<sup>[26]</sup> (analog Lit.<sup>[27]</sup> aus 2-Methoxyterephthalsäure<sup>[28]</sup> erhalten) in 40 ml THF versetzt, worauf 3 h bei dieser Temp. gerührt wurde. Der dunkelbraunen Lösung fügte man bis zur Auflösung eines schleimigen Niederschlags 2 N HCl zu, trennte die organische Phase ab und etherte die wäßrige Phase dreimal aus. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das nach Entfernen des Solvens i. Vak. erhaltene Produktgemisch wurde durch Blitzchromatographie (Ether/Petrolether 1:1) und HPLC (Hexan/Essigester 3:2) getrennt, wobei 0.29 g (62%) der noch nicht beschriebenen Verbindung **15** als farbloser Feststoff mit Schmp.  $71^\circ\text{C}$  erhalten wurden. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.61$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 7.51 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, Aryl-H), 7.55 (d, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, Aryl-H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.8$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 31.7 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 110.5, 120.9, 130.4, 132.1, 140.8, 158.6 (6 Aryl-C), 197.4 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ). – MS, *m/z* (%): 192 (32) [ $\text{M}^+$ ], 177 (100), 119 (12), 91 (10), 77 (4), 43 (30).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.70 H 6.21

2.2. *4-Acetyl-2-methoxybenzoesäure-methylester (16)*<sup>[29]</sup>: Die Lösung von 0.045 g (0.28 mmol)  $\text{FeCl}_3$  und 1.3 g (5.6 mmol) 2-Methoxyterephthaloyldichlorid (**14**)<sup>[26]</sup> in 20 ml THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 3.8 ml (11.0 mmol)  $\text{MeMgBr}$  in 10 ml THF versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei dieser Temp. wurde mit 20 ml Methanol gequench und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde analog 2.1. aufgearbeitet. Durch Blitzchromatographie (Ether/Petrolether 1:1) und HPLC (Hexan/Essigester 3:2) wurden 0.49 g (42%) öliges **16** erhalten. Die spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-NMR, MS) stimmten mit den in Lit.<sup>[29]</sup> überein. Die *meta*-Stellung der Methoxy- zur Acetylgruppe wurde durch NOE-Differenzspektroskopie bestätigt<sup>[7a]</sup>.

2.3. *4-Acetyl-3-methoxybenzoesäure-methylester (17)*: 5.0 mmol  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  in ca. 40 ml Ether wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 1.20 g (5.1 mmol) **14**<sup>[26]</sup> in 40 ml THF versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mit 20 ml Methanol versetzt, 24 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit 30 ml 2 N  $\text{NH}_3$  versetzt. Es wurde analog 2.1. aufgearbeitet und das erhaltene Rohprodukt durch Blitzchromatographie (Ether/Petrolether 1:1) und HPLC (Hexan/Essigester 1:1) getrennt, wobei 0.05 g (5%) **17** als farblose Kristalle mit Schmp.  $78^\circ\text{C}$  erhalten wurden. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.58$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{OCO}$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 7.59 (*m*, 2H, Aryl-H), 7.67 (*m*, 1H, Aryl-H); NOE-Differenzspektroskopie: Einstrahlung auf die Protonenfrequenz der Methoxygruppe ( $\delta = 3.92$ ) bewirkte eine Intensitätszunahme des Protonensignals der Acetylgruppe ( $\delta = 2.58$ ), was die *ortho*-Stellung der Methoxy- zur Acetylgruppe beweist. – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.7$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3\text{OCO}$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 112.6,

121.7, 130.2, 132.0, 134.4, 158.4 (6 Aryl-C), 166.3 (CH<sub>3</sub>OCO), 199.6 (CH<sub>3</sub>CO). – MS, *m/z* (%): 208 (61) [M<sup>+</sup>], 193 (81), 177 (100), 119 (23), 91 (18), 43 (45).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (208.2) Ber. C 63.46 H 5.81 Gef. C 63.66 H 6.14

2.4. 2-Methoxyterephthalsäure-dimethylester (**18**)<sup>[28]</sup>: Nach einer allgemeinen Vorschrift<sup>[30]</sup> wurden 2.32 g (10.0 mmol) **14**<sup>[26]</sup> in 15 ml Methanol aufgenommen, worauf 24 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Aus dem durch Aufarbeitung analog 2.1. erhaltenen Produktgemisch wurden blitzchromatographisch (Ether/Petrolether 1:1) 1.66 g (74%) **18** als farblose Kristalle mit Schmp. 72 °C (Lit.<sup>[28]</sup> 71 °C) erhalten. Noch nicht bekannte Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OCO), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OCO), 3.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 7.62 (m, 2H, Aryl-H), 7.78 (m, 1H, Aryl-H). – MS, *m/z* (%): 224 (45) [M<sup>+</sup>], 193 (100), 191 (50), 163 (19), 119 (21), 91 (9), 76 (12).

2.5. 2,4-Diacetylanisol (**20**)<sup>[31]</sup>: 7.2 mmol aus MeMgBr in THF dargestelltes Me<sub>2</sub>Fe wurden bei –78 °C mit einer Lösung von 0.5 g (2.2 mmol) 4-Methoxyisophthaloyldichlorid (**19**)<sup>[27]</sup> (nach Lit.<sup>[27]</sup> aus 2-Methoxyisophthalsäure<sup>[27]</sup> hergestellt) in 40 ml THF versetzt, wonach 3 h bei –78 °C gerührt wurde. Aufarbeitung der dunkelbraunen Lösung analog zu 2.1. und Blitzchromatographie (Ether/Petrolether 1:1) des erhaltenen Rohproduktes ergaben 0.33 g (80%) **20** als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 89 °C (Lit.<sup>[31]</sup> 86 °C). Noch nicht bekannte Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 3.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, 1H, Aryl-H), 8.14 (dd, <sup>3</sup>J = 9.8, <sup>4</sup>J = 2.35 Hz, 1H, Aryl-H), 8.32 (d, <sup>4</sup>J = 2.35 Hz, 1H, Aryl-H). – MS, *m/z* (%): 192 (34) [M<sup>+</sup>], 177 (100), 119 (14), 91 (11), 77 (8), 63 (6).

2.6. 5-Acetyl-2-methoxybenzoesäure-methylester (**21**)<sup>[32]</sup> und 3-Acetyl-4-methoxybenzoesäure-methylester (**22**)<sup>[33]</sup>: Die Lösung von 1.6 mg (0.01 mmol) FeCl<sub>3</sub> und 0.43 g (1.9 mmol) 4-Methoxyisophthaloyldichlorid (**19**)<sup>[27]</sup> in 20 ml THF wurden bei –78 °C mit einer Lösung von 3 mmol MeMgBr in 10 ml THF versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei gleicher Temp. wurde mit 15 ml Methanol versetzt, 20 h bei Raumtemp. gerührt und analog 2.1. aufgearbeitet. Durch mehrmalige Blitzchromatographie (Ether/Petrolether 1:2, dann 2:1 und schließlich 4:1) wurden neben einer Mischfraktion erhalten:

1. Fraktion: 0.03 g (7.5%) **22** als Kristalle mit Schmp. 94 °C (Lit.<sup>[33]</sup> 100 °C). Noch nicht bekannte Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OCO), 3.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 9.7 Hz, 1H, Aryl-H), 8.16 (dd, <sup>3</sup>J = 9.7, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H), 8.4 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H). – MS, *m/z* (%): 208 (36) [M<sup>+</sup>], 193 (100), 177 (29), 135 (21), 119 (21), 103 (13), 77 (14), 76 (13). – Die *ortho*-Stellung der Methoxygruppe zur Acetylgruppe wurde durch NOE-Differenzspektroskopie bestätigt<sup>[7a]</sup>.

2. Fraktion: 0.08 g (20%) **21** als Kristalle mit Schmp. 94 °C (Lit.<sup>[32]</sup> 96 °C). Noch nicht bekannte Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OCO), 3.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 7.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, Aryl-H), 8.13 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H), 8.41 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H). – MS, *m/z* (%): 208 (31) [M<sup>+</sup>], 193 (100), 177 (29), 150 (14), 119 (13), 91 (10), 43 (10). – Die *para*-Stellung der Methoxygruppe zur Acetylgruppe wurde durch NOE-Differenzspektroskopie bestätigt<sup>[7a]</sup>.

2.7. 4-Methoxyisophthalsäure-dimethylester (**23**)<sup>[27]</sup>: Analog 2.4. wurden 2.32 g (10.0 mmol) 4-Methoxyisophthaloyldichlorid (**19**)<sup>[27]</sup> mit 15 ml Methanol umgesetzt, wonach analog 2.1. aufgearbeitet wurde. Durch blitzchromatographische Reinigung (Ether/Petrolether 2:1) erhielt man 2.06 g (92%) **23** als farblose Kristalle mit Schmp. 90 °C (Lit.<sup>[27]</sup> 94 °C). Noch nicht bekannte Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.92 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>OCO), 3.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O),

7.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, Aryl-H), 8.17 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H), 8.48 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H). – MS, *m/z* (%): 224 (24) [M<sup>+</sup>], 193 (100), 191 (42), 150 (12), 135 (14), 119 (15), 76 (12).

3. Gaschromatographisch ausgewertete Umsetzungen: Die Reaktionsansätze variierten bezüglich des Reagenz/Acylchlorid-Verhältnisses sowie bei den Konkurrenzversuchen nach Schema 4 [A] hinsichtlich des Acylchlorid/Acylchlorid-Verhältnisses. Diese Parameter sind in der Legende von Tab. 1, in Tab. 2 und 3 sowie in Abb. 1 angegeben.

3.1. Mit den stöchiometrischen Reagenzien: Zu den nach 1. in THF (15–30 ml) hergestellten Übergangsmetall-Reagenzien von Tab. 1–3 und Schema 4 [A] (0.5 oder 1.0 mmol) wurden bei –78 °C die Acylchloride – im Fall von Konkurrenzumsetzungen Gemische zweier Acylchloride – in 15–30 ml THF gegeben, worauf 18 h (Tab. 1) oder 3 h (Tab. 2, 3 und Schema 4 [A]) gerührt wurde. Dann wurde bei gleicher Temp. zur Umesterung der nicht umgesetzten Acylchlorid-Gruppen mit 10 ml Ethanol (Tab. 1 und 2 sowie Schema 4 [A]) oder Methanol (Tab. 3) versetzt und anschließend 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 20 ml Ether und 10 ml eiskaltem Wasser wurde die organische Phase abgetrennt. Falls die Phasentrennung durch Metallhydroxid-Abscheidung erschwert war, wurde etwas 2 N HCl zugesetzt. Nach mehrfachem Ausethern der wäßrigen Phase wurden die gesammelten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und gaschromatographisch untersucht.

3.2. Konkurrenzumsetzungen mit dem katalytischen System [MeMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>]: Zu einer Suspension von 8 mg (0.05 mmol) FeCl<sub>3</sub> in 10 ml THF wurden bei –78 °C 2.0 mmol MeMgBr in ca. 20 ml THF gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei –78 °C wurde mit Benzoylchlorid (**1**) und 2-Methoxybenzoylchlorid (**27**) (zusammen 1.0 mmol; Molverhältnis siehe Abb. 1) versetzt und 3 h bei –78 °C gerührt. Man setzte 10 ml Ethanol zu und arbeitete wie bei 3.1. weiter.

3.3. Bedingungen der GC-Auswertung: Es wurde jeweils mit einer Kapillarsäule HPU 2 der Fa. Macherey-Nagel gemessen, als interner Standard diente 1-Octanol. Die weiteren Meßdaten sind nachstehend in der Reihenfolge Anfangstemperatur (°C)/Haltezeit (min)/Aufheizrate (°C/min)/Endtemperatur (°C) angegeben.

Einzelumsetzungen mit Benzoylchlorid (**1**), Octanoylchlorid (**2**), 2-Methoxyterephthaloyldichlorid (**14**) und 2-Methoxyisophthaloyldichlorid (**19**): 100/0/10/260. – Konkurrenzumsetzungen mit den Substratpaaren 1/Isovalerylchlorid (**6**) und 1/3,3-Dimethylacryloylchlorid (**11**): 60/0/6/260. – Konkurrenzumsetzungen mit 1/2-Methoxybenzoylchlorid (**27**): 100/0/10/260.

4. Ermittlung des Oxidationszustandes des Eisens nach Umsetzung von FeCl<sub>3</sub> mit 40 Moläquivalenten MeMgBr

4.1. Durch Gasbestimmung: Die quantitative Bestimmung erfolgte mit einer in Lit.<sup>[34]</sup> beschriebenen Apparatur. Dazu wurden 0.16 g (1.0 mmol) FeCl<sub>3</sub> in 20 ml THF bei –78 °C mit 13.2 ml (40.0 mmol) MeMgBr versetzt. Das rasch freiwerdende Gas wurde mit einer quecksilbergefüllten Gasbürette aufgefangen (Meßzeit bis zu 1 h). Das erhaltene Gasvolumen von 13.2 ml (Mittelwert mehrerer Messungen) entspricht bei idealem Verhalten 0.54 mmol Gas, wobei die Löslichkeit des Gases in THF (durch Blindversuche mit einem Methan-Ethan-Gemisch [1:2] ermittelt) durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt ist. Die qualitative Zusammensetzung des Gases wurde gaschromatographisch (gepackte Säule Poropac Q, 120 °C [isotherm]; Trägergas Stickstoff) durch Vergleich der gemessenen Retentionszeiten mit denen authentischer Vergleichsgase identifiziert. Es wurden 4.4 ml (0.18 mmol) Methan und 8.8 ml (0.36 mmol)

Ethan aufgefangen, was 0,9 mmol (0,9 Moläquivalenten) Methylradikalen entspricht.

4.2. Durch die Dimethylglyoxim-Probe<sup>[20]</sup>: Zum qualitativen Nachweis von Fe<sup>2+</sup> im katalytischen System [MeMgBr + 2,5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] wurde die Lösung von 0,025 mmol FeCl<sub>3</sub> in 20 ml THF bei -78 °C mit 0,33 ml (0,99 mmol) MeMgBr in 10 ml THF versetzt. Es wurde bei -78 °C mit Weinsäure versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und mit 2 N wäßriger Ammoniaklösung ammoniakalisch gemacht. Bei Zugabe einiger Tropfen einer 1proz. alkoholischen Dimethylglyoxim-Lösung entstand der intensiv rote Eisen(II)-Komplex.

<sup>[1]</sup> VII. Mitteilung: T. Kauffmann, R. Sälker, K.-U. Voß, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1447–1452, voranstehend.

<sup>[2]</sup> J. Cason, *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 15–32.

<sup>[3]</sup> G. H. Posner, *Organic Reactions*, Bd. 22, Wiley, New York, **1975**, S. 253–400.

<sup>[4]</sup> J.-F. Normant, G. Cahiez in *Modern Synthetic Methods* (Hrsg.: R. Scheffold), Bd. 3, Salle, Frankfurt/M., **1983**, S. 173–216.

<sup>[5]</sup> R. A. Grey, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2288–2289.

<sup>[6]</sup> K.-U. Voß, Diplomarbeit, Universität Münster, **1990**.

<sup>[7]</sup> Dissertationen, Universität Münster: <sup>[7a]</sup> K.-U. Voß, **1992**. — <sup>[7b]</sup> B. Wichmann, **1990**. — <sup>[7c]</sup> G. Neiteler, voraussichtlich **1993**.

<sup>[8]</sup> T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 163–169.

<sup>[9]</sup> T. Kauffmann, D. Stach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 913–921,

<sup>[10]</sup> T. Kauffmann, G. Hopp, B. Laarmann, D. Stegemann, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 511–514.

<sup>[11]</sup> L. S. Hegedus, P. M. Kendall, S. M. Lo, J. R. Sheats, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5448–5452; L. S. Hegedus, S. M. Lo, D. E. Bloss, *ibid.* **1973**, *95*, 3040–3042.

<sup>[12]</sup> D. Milstein, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1613–1618.

<sup>[13]</sup> T. Kauffmann, T. Abel, C. Beirich, G. Kieper, C. Pahde, M. Schreer, E. Toliopoulos, R. Wieschollek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5355–5358.

<sup>[14]</sup> C. J. Stehmann, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1509–1510.

<sup>[15]</sup> W. C. Percival, R. W. Wagner, N. C. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3731–3734.

<sup>[16]</sup> V. Fiandanese, G. Marchese, V. Martina, L. Ronzini, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4805–4808; C. Cardellicchio, V. Fiandanese, G. Marchese, L. Ronzini, *ibid.* **1987**, *28*, 2053–2056.

<sup>[17]</sup> R. T. Morrison, M. Wishman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1059–1061.

<sup>[18]</sup> J. Cason, K. W. Kraus, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1768–1772; **1961**, *26*, 1772–1779.

<sup>[19]</sup> J. K. Kochi in *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**, S. 387–393. Die Fe<sup>I</sup>-Spezies wird aufgrund von ESR-Messungen vermutet, bei denen statt FeCl<sub>3</sub> Tris(acetylacetonato)Fe<sup>III</sup> verwendet wurde: C. L. Kwan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4903–4912.

<sup>[20]</sup> G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **1983**, S. 272 bzw. 274.

<sup>[21]</sup> R. Huisgen, J. Sauer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 91–108.

<sup>[22]</sup> T. Kauffmann, R. Wirthwein, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 21–34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 20–30.

<sup>[23]</sup> M. S. Kharasch, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308–2316.

<sup>[24]</sup> R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.

<sup>[25]</sup> E. C. Ashby, J. J. Lyn, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2805–2808.

<sup>[26]</sup> I. Goodman, J. E. McIntyre, D. H. Aldred (Imperial Chemical Industries Ltd.), Brit. Pat. 993, 272, **1965**, *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 8521 e.

<sup>[27]</sup> L. S. Fosdick, O. E. Fancher, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1277–1279.

<sup>[28]</sup> R. G. Cooke, H. Dowd, *Aust. J. Chem.* **1953**, *6*, 53–56.

<sup>[29]</sup> M. Uemura, N. Nishikawa, K. Take, M. Ohnishi, K. Hirotsu, T. Higuchi, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2349–2356.

<sup>[30]</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 284–285.

<sup>[31]</sup> M. R. Bhatt, N. M. Shah, *J. Indian Chem. Soc.* **1956**, *33*, 318–320.

<sup>[32]</sup> H. v. Krannichfeldt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 156–159.

<sup>[33]</sup> S. K. Sengupta, R. N. Biswas, B. K. Bhattacharyya, *J. Indian Chem. Soc.* **1959**, *36*, 659–668.

<sup>[34]</sup> F. Pregel, H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 7. Aufl., Springer Verlag, Wien, **1958**, S. 233.

[453/92]